

TITLE PAGE

3. Aktennotiz über eine Besprechung am 21. November 1938
in Düsseldorf.

Report of a discussion held in Dusseldorf on 21
November 1938.

Frame Nos. 263 - 271

Zum Füllen eines Ofens mit reduzierten Katalysator bis zum Auflösen des verbrauchten Katalysators werden folgende Schritte durchlaufen:

- 1) Füllen eines Ofens mit reduzierten Katalysator in CO₂-Atmosphäre durch Öffnen eines gestürzten Kübels und gleichmäßiges Verteilen des Katalysators auf den ganzen Ofen.
- 2) Schließen des Ofens und Spülen mit Stickstoff oder Kohlensäure, um die Luft aus dem aufgesetzten Deckel vollständig zu entfernen (Füllen und Schließen 3 Stunden).
- 3) Anheizen des Wassers in dem Siedekessel mit Dampf von 18 Atm. in 2 bis 3 Stunden. Bei 5 Atm. (160°) wird langsam mit Synthesegas angefahren, und zwar zunächst höchstens mit 600 m³. Wenn der Katalysator anspringt, was hinter dem Ofen am CO₂-Schreiber erkennbar ist, wird der Ofen bei dieser Temperatur weiter gefahren. Andernfalls wird etwas weiter- höher geheizt, bis der Katalysator zu arbeiten beginnt. Dies ist bei den neuen Katalysatoren in der Regel bei höchstens 165° der Fall. Wenn der Katalysator arbeitet, wird der Durchsatz nach und nach auf 1400 m³ vorgefahren.

Halten nicht es vor, die Öfen mit Gas aus der ersten Stufe anzufahren, weil sonst die Dampfentwicklung zu stürmisch ist. Mit dem Restgas aus der ersten Stufe wird höchstens 2 - 3 Tage Monate gefahren und dann wird auf Frischgas umgeschaltet.

Unter Umständen ist es auch vorteilhaft, die Öfen längere Zeit, z. B. 2500 Stunden als zweite Stufe und anschliessend 1000 Stunden als erste Stufe zu fahren. Man schützt so den Katalysator lange Zeit absolut sicher vor etwaigen Vergiftungen durch Schwefel.

4) Für das Fahren aller Öfen wird ein Programm festgelegt, das sich nach der Zahl der Öfen in erster und zweiter Stufe richtet, zum Beispiel wird in Holten zur Zeit mit durchschnittlich 57 % Kontraktion in einer ersten Stufe gefahren, entsprechend 13 % CO₂-Gehalt im Eingang und 36 % im Ausgang. 57 % durchschnittliche Kontraktion entspricht 65 % CO-Umsatz.

Ein Umsatz von 70 % gibt normalerweise noch keine Steigerung der CH₄-Bildung.

Kleinerer Umsatz ist in der ersten Stufe vorteilhaft, weil damit die Lebensdauer des Katalysators verlängert wird und weil in der zweiten Stufe keine so hohen Temperaturen nötig sind wie bei sehr idealgasarmen Synthesegasen, denn hohe Temperaturen sind für den Katalysator schädlich.

Es kann z. B. wie folgt gefahren werden: Zuerst konstant mit 1200 m³ pro Ofen und konstantem Umsatz von 65 %, indem man die Temperatur allmählich von 160 auf 200° erhöht. Wenn bei 200° 57 % Kontraktion nicht mehr erreicht werden, wird mit Wasserstoff hydriert, die Temperatur z. B. auf 190° gesenkt und mit 1200 m³ Gas wieder mit dem gleichen Umsatz wie vorher weitergefahren, indem man die Temperatur wieder auf 200° steigert. Vielleicht nach 800 - 1000 Stunden ist wieder die Grenze erreicht, die Hydrierung kann wiederholt werden. Normalerweise wird eine Ofenfüllung dreimal hydriert. Nach etwa 2000 Stunden wird bei 200° die Temperatur dann nur noch langsam um 3 - 5° erhöht, der Durchsatz langsam zurückgenommen, um den gleichen Umsatz zu behalten. Wenn man bei 203 - 205° bei 800 m³ Gas und etwa 55 % CO-Umsatz angelangt ist, wird der Ofen abgestellt. Im Durchschnitt sind dann 3000 Stunden 1000 m³ Reingas verarbeitet worden und 345 t Produkt pro t Co erhalten werden.

5) Nach dem Abstellen wird nochmals hydriert. Früher wurde das nur mit reinem Wasserstoff gemacht. Jetzt wird immer Synthesegas zuge mischt, der Dampf gedrosselt, sodass der Druck auf 19 Atm. entsprechend 210° steigt. Bei Thorium-Katalysatoren wird nur

sehr wenig Kohlenoxyd zugegeben, um die Temperatur zu erhöhen. Die erforderliche Kohlenoxydmenge ist im übrigen abhängig von der Aktivität des Katalysators. Bei Mangan-Katalysatoren ist die Paraffin-Entfernung leichter. *Magnesium*

Das Hydrierabgas und das Gas von der Paraffinspaltung wird zum Syntheserestgas gegeben. Der Verlauf der Hydrierung wird durch Methananalysen kontrolliert.

- 6) Anschliessend wird der Ofen gekühlt. Das geschieht, indem der Dampfdruck im Kessel möglichst schnell vorsichtig vollständig entspannt wird. Dann wird die Isolierung abgenommen, der Ofen mit Stickstoff oder Kohlensäure gespült und der Deckel entfernt. Der Rührer-Förderer wird eingeschoben und fest verschraubt. Die Klappen unter den Kontaktöfen werden von aussen geöffnet, dabei fällt in 90 % aller Fälle der Katalysator leicht und vollständig aus dem Ofen. Wenn der Katalysator im Ofen hängen bleibt, muss der Ofen nochmals geschlossen und die Behandlung mit Wasserstoff (5) wiederholt werden. Es ist unbedingt wichtig, dass die Öfen sauber sind, sie können evtl. mit Luft ausgeblasen werden.
- 7) Während des Entleerens ist es zweckmässig, mit Kohlensäure zu spülen, ebenso beim Fördern des Katalysators im Becherwerk. Auch der Kübel, in den der verbrauchte Katalysator ungefüllt wird, muss mit Kohlensäure gespült sein. Dieser wird dann verschlossen und in die Katalysatorfabrik transportiert. Bei Thorium-Magnesium-Katalysatoren enthält er dann 8 - 20 %, meist 15 %, Paraffin. Thorium-Katalysatoren enthalten noch 15 - 35 % Paraffin. In diesen Behältern kann der Katalysator transportiert oder gelagert werden.
- 8) Bei Katalysatoren mit wenig Paraffin kann direkt die Auflösung in Säure erfolgen, bei Katalysatoren mit mehr Paraffin ist Ausdampfen mit Wasserdampf von 400° erforderlich. Ein Ausdampfen bei 200° im Kontaktöfen ist nicht möglich. Zur Zeit wird der Katalysator in Melten vor dem Löseprozess nicht oxydiert,

sondern unter Kohlenäure-Atmosphäre direkt zum Lösegefäß gebracht. Es ist jedoch empfehlenswert, eine Oxydation vorzunehmen, weil dadurch Staubverluste vermieden werden. Die Oxydation mit sauerstoffhaltigen Stickstoff in Synthesofen befindet sich im Versuchsstadium.

Wichtig ist, dass die Oxydation so vorgenommen wird, daß nur das Co, nicht aber das Paraffin oxydiert wird.

In Ruhland und Lützkendorf wird zur Zeit immer erst mit Luft oxydiert. ^{Dann} Wird der Katalysator mit einer Co-Lösung angemischt und in die Lösegefäße gepumpt.

In Holten werden zunächst alle angelieferten Katalysatoren auf Paraffin geprüft (eine solche Analyse dauert eine Stunde) und nur die paraffinreichen Chargen ausgedümpft. Dabei findet eine besonders schonende Oxydation statt.

Wenn neue Öfen das erste Mal angefahren werden, ist keine Vorbehandlung mit Wasserstoff oder dergleichen nötig, Störungen durch Verunreinigungen, die von den frischen Eisenwänden abgegeben werden, wurden nie beobachtet.

Für die Hydrierung des Katalysators im Ofen wird in Holten der Restwasserstoff von der Katalysatorreduktion in der Kontaktfabrik benutzt, der kein CO enthält und auch nur ausserordentlich wenig CO₂.

Bei der Katalysatorreduktion geht man jetzt auch dazu über, in dem Wasserstoff-Kreislauf noch eine katalytische CO₂-Entfernung einzuschalten. Bisher gelangte nur ein Teil der Kohlensäure von der Karbonatsersetzung im Kreislauf wieder auf den reduzierten Katalysator und wurde dort in Methan umgesetzt, eine Reaktion, die bei diesen hohen Temperaturen, auch wenn sie nur in ganz geringem Umfang stattfindet, den Katalysator schädigt. Man hat deshalb neuerdings in Holten unmittelbar hinter die Reduktion 4 parallel geschaltete mit Co^{Kontakt} gefüllte Trüge eingebaut, in die das Kreislaufgas mit 400° eintritt. In Anwesenheit der grossen Mengen Wasserdampf in diesem Gas ist die Temperatur von 400° nötig, um die Kohlensäure quantitativ in Methan umzuwandeln. Der Katalysator in den Trügen zur Kohlensäure-Entfernung braucht nicht erneuert zu werden.

Für die ganze Anlage in Holten wird für die Hydrierung des Katalysators ein Gebläse mit 3000 m³ Leistung benötigt. Es reicht aus zur Hydrierung von 2 Öfen. Dabei werden je Ofen 1500 m³ Gas im Kreislauf geführt und 300 bis 400 m³ Gas ständig hinzugefügt. Eine Wasserstofferhitzung vor dem Ofen erfolgt nicht, hinter dem Ofen ist in den Kreislauf ein Kühler geschaltet.

Die gleichmässige Belastung in der Ofen in der gesamten Anlage wird durch einen Staurand vor jedem Ofen kontrolliert. Die Endgasmenge wird nicht gemessen, sondern nur die Kontraktion durch CO₂-Schreiber kontrolliert.

In der Aktivkohle-Anlage wird die Trocknung der Anlage Kohle nach dem Ausblasen mit Dampf bei 130-140° vorgenommen. Das Kühlen erfolgt so tief wie möglich, etwa 20 Minuten, und

derart, daß am Ende der Kühlperiode das austretende Gas nicht wärmer als 30° ist. Für das Kühlen wird im Kreislauf etwa ebensoviel Gas benötigt wie bei der Adsorption durch die Aktivkohle hindurchgeht.

Für die Kapazität einer Katalysatorfabrik für ^(eine Rückanlage mit) 200 000 t_a pro Jahr flüssiges Produkt wurden folgende Zahlen gegeben:

Stündlicher Anfall: 25 t_a
 Bei 140 g Ausbeute sind ca 166 000 m³ Idealgas oder
 " 15 % Inerten 195 000 " Synthesegas erforderlich.

Rechnet man mit reichlicher Reserve 760 m³ Gas je Stunde und eine Lebensdauer von 6 Monaten, so werden 257 Stunden mit 514 Katalysatorfüllungen pro Jahr benötigt; in der Kontaktfabrik sind also pro Tag 1,5 Stunden Ofenfüllungen herzustellen.

Die Co-Mengen, die für eine Neuanlage von 200 000 t_a flüssiges Produkt pro Jahr einmalig gekauft werden müssen, belaufen sich auf ca. 280 t, d. i. gerechnet mit

257 Ofenfüllungen in Betrieb	
26 " = 10 % Reserve	
26 " = 10 % Reserve für die Kontaktfabrik	
<hr/>	
ca. 309 x 850 = 900 kg Co pro Ofen.	

Die Zahl 280 ist reichlich gerechnet, man glaubt auch mit 250 t_a Co für eine solche Anlage auskommen zu können.

In Holten wurden in dem 400 Ltr. Ofen auch Gaskreislauf-Versuche durchgeführt mit Kühlung im Kreislauf, sodass das Gas kalt in den Ofen eintrat. Beim Umpumpen der 4 - 5 fachen Menge Gas war jedoch der Umsatz schon so klein, dass keine weitere Dampfentwicklung stattfand.

Bei der Schwefelwasserstoffreinigung beträgt die Gasschwindigkeit im Reinigerturm nur 6 cm pro Sekunde, sodass gegen Verwendung *feinkörniger* Reinigungsmasse keine Bedenken bestehen. Um den Strömungswiderstand klein zu halten, lässt man aber mit 10-20 % alte, trockene, stückige Masse in den Kontakttürmen, die man mit neuer Masse mischt. In dem Turm sind 16 Schichten von 400 - 500 mm Höhe angebracht. Die einzelnen Schichten können *im* Betrieb parallel oder auch hintereinander geschaltet werden, z. B. je 4 parallel und die 4 Gruppen $\bar{3}$ 4 hintereinander.

Bei der Reinigung werden je 4 Türme hintereinander geschaltet, bis der erste ausgewechselt und der 4. geschaltet wird.

Die Füllung eines Turmes ist 65 to (eine früher angegebene Zahl 50 - 60 ist zu korrigieren).

In Neuanlagen werden etwas grössere Siebtürme für fast 100 to Inhalt angewendet.

Über die Brauchbarkeit eines verdünnten Katalysators, der *mit Aluminium* die gleiche Co-Menge enthält, liegen noch keine endgültigen Ergebnisse vor. Man hofft aber, mit 50 % der jetzt nötigen Co-Menge im Katalysator auszukommen.

In der Kontaktfabrik wird bei allen Lösungen, die neutral oder alkalisch sind, oder die keine freie Salpetersäure enthalten, nur Eisen als Material verwendet. Wichtig ist die Vermeidung von Cu, Bronze, Zinn, Zink, Messing, Blei und Aluminium. Salpetersäure Lösungen werden entweder in Eisengefäßen, die säurefest ausgemauert sind, oder in Chromnickelstahl- oder reinen Chromstahl-Gefäßen (Siebrenal) und in entsprechende Leitungen gefördert. Sehr gut bewährt hat sich von Vereinigten Stahlwerken (Thyssen) Deutv 16 B oder von Krupp V 17 B. Diese Stähle können ohne nachherige Vergütung geschweißt werden.

Für die Fertigfüllung können Eisengefäße verwendet werden, wegen der Kostbildung ist aber Chromnickelstahl zu empfehlen.

Bei Pumpenkonstruktionen sind im allgemeinen grosse
Teurensahlen zu vermeiden, um einen Verschleiss der Werkstoffe
und eine Vermahlung der Kieselgur beim Pumpen zu verringern.
Für dicke Flüssigkeiten werden offene Kreiselpumpen, für dünne
Flüssigkeiten geschlossene Kreiselpumpen benötigt, die aus
Chromnickelstahl, Chromstahl oder auch Steinzeug hergestellt sind.
In der Katalysatorfabrik kann auch vielfach Holz (Pitchepine)
(pitch-pine) verwendet werden.

Wenn man rechnet, dass eine Ofenfüllung 400 to flüssiges
Produkt macht, so kann man mit 2,1 Mill. \$ Anlagekosten für die
Katalysatorfabrik rechnen, bei einer Herstellung von 1 - 1,5 t
maximal 1,6 to Co pro Tag. In diesem Preis sind Gebäude, *Kondens-*
Wasserstoffszeugung (2), die gesamte Apparatur, Leitungen,
elektrische Ausrüstung, Klärgrube, Kondenswasserbereitung,
eingeschlossen. Die Gebäudkosten machen davon etwa 30 % aus.

Der Wasserbedarf in der Katalysatorfabrik ist 130 - 166 to
Kondenswasser je to Co, wenn aus den Waschwässern das Wasser für
die Natrium-Karbonat-Auflösung genommen wird. Mit 200 m³ Kondens-
wasser kommt man reichlich aus, wenn die Waschwasser nicht wie-
der verwendet werden. In Mitkendorf werden zur Zeit nur 92 m³
Kondenswasser je to Co gebraucht (in 24 Stunden 288 t bei 3 to
Co/Tag).

Für alle sonstigen Zwecke (Kühlwasser usw) kann Flusswasser
verwendet werden. Für diese Zwecke werden 200 m³ Wasser pro
Stunde in eigenen Kreislauf oder 60 m³ Flusswasser pro Std.
ohne Kreislauf gebraucht.

Der Dampfbedarf ist bei 1,5 to Co pro Tag 4-7 to pro Std
(ohne Dampfextraktion).

Die Stromkosten belaufen sich auf 780 kWh, installierte
Leistung für 1 1/2 to Co/Tag. Der Verbrauch beträgt etwa 1/4
davon.

Für eine diskontinuierlich arbeitende Katalysatorfabrik für 1/2 t Co/Tag befinden sich ca. 50 t Co in ständigen Umlauf in der Kontaktfabrik. Bei einer Umstellung auf einen kontinuierlichen Betrieb könnte man diese Reserve verringern. Eine grössere Reserve erleichtert aber das Arbeiten in der Kontaktfabrik wesentlich.